



(19) RU (11) 2 048 689 (13) C1
(51) МПК⁶ H 01 B 12/00

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 93037534/02, 22.07.1993

(46) Дата публикации: 20.11.1995

(56) Ссылки: Critical Current Density of the Composite wire Bi₂ Sr₂ Ca₁ Cu₂ O_(8+x) // Ag in High Magnetic Fields. Appl. Phys. Lett., 1989, vol. 55, N 23, p. 2441-2443.

(71) Заявитель:
Московский институт стали и сплавов

(72) Изобретатель: Комаров А.О.,
Нигматулин А.С., Мелехин В.Ф., Новиков
А.В., Воронков С.А., Круглов В.С., Бащенко
А.П., Сошников В.И.

(73) Патентообладатель:
Московский институт стали и сплавов

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОЙ ПРОВОЛОКИ ИЗ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ
МЕТАЛЛООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ BSCCO

(57) Реферат:

Использование: для получения сверхпроводящих материалов из оксидных металлокерамик при создании токонесущих изделий. Способ осуществляется следующим образом: исходные компоненты, взятые в соотношении, обеспечивающем химический состав соединений Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_{8+x} или [Bi_{1,7}Pb(Sn или Sb)_{0,3}] Sr₂Ca₁Cu₂O_{8+x}, перемешивают, проводят предварительную термическую обработку шихты, шихту плавят и формируют полуфабрикат посредством

вакуумной откатки, направляя расплав в металлическую оболочку. Полученный полуфабрикат подвергают обработке давлением газовой экструзией или прокаткой в валках. После деформации проволоку подвергают фазообразующей термической обработке. Затем проволока подвергается корректирующей термической обработке. Дополнительно после фазообразующей термической обработки проволока подвергается прокатке в ленту до толщины 0,05 0,1 мм с повторной фазообразующей термической обработкой. 11 з. п. ф-лы.

RU 2 048 689 C1

RU 2 048 689 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 048 689** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **H 01 B 12/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 93037534/02, 22.07.1993

(46) Date of publication: 20.11.1995

(71) Applicant:
Moskovskij institut stali i splavov

(72) Inventor: Komarov A.O.,
Nigmatulin A.S., Melekhin V.F., Novikov
A.V., Voronkov S.A., Kruglov V.S., Bashchenko
A.P., Soshnikov V.I.

(73) Proprietor:
Moskovskij institut stali i splavov

(54) **PROCESS OF MANUFACTURE OF COMPOSITE WIRE FROM OXIDE-METAL CERAMICS OF BSCCO SYSTEM**

(57) Abstract:

FIELD: radio engineering. SUBSTANCE: process is used for manufacture of superconductive oxide-metal ceramics when producing current-carrying articles. Starting components are taken in proportion providing for chemical composition of components $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ or $[\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}(\text{Sn}$ or $\text{Sb})_{0.3}] \text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$, are mixed up and preliminary thermal treatment of mixture is conducted. Then mixture is melted and semi-finished product is formed by vacuum

pumping directing melt into metal shell. Produced semi-finished product is subjected to plastic metal working by gas extrusion or rolling. After deformation wire is subjected to phase-forming thermal treatment. Then correction thermal treatment is conducted. In addition after phase-forming thermal treatment wire is subjected to rolling into belt with thickness of 0.5-0.1 mm with repeated phase-forming thermal treatment. EFFECT: enhanced manufacturing efficiency and productivity. 12 cl

RU 2 048 689 C1

RU 2 048 689 C1

Изобретение относится к области технической сверхпроводимости, в частности для получения сверхпроводящих материалов из оксидных металлокерамик при создании токонесущих изделий.

Известен способ получения композиционной проволоки из сверхпроводящей металлооксидной керамики системы Ba-Y-Cu-O, приготовленный методом порошок в трубе (заявка ЕПВ N 0281444, кл. N 01 B 12/00, 1988), включающий заполнение металлической трубы порошком керамики на основе сложного оксида, обладающего сверхпроводимостью, обжатие трубы со степенью 16-92% с помощью вытяжки иликовки с использованием волок илиэкструдеров и термическую обработку при 700-1000°C. Температура перехода в сверхпроводящее состояние составила 85-95 K, критическая плотность тока 700-1100 A/cm² при 77K в нулевом магнитном поле.

Наиболее близким техническим решением по сущности и по достигаемому результату при его использовании является способ получения композиционной проволоки из сверхпроводящей металлооксидной керамики системы BSCCO, включающий приготовление шихты, предварительную термическую обработку при температурах 850-880°C для проведения твердофазного синтеза соединения Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_{8+x}, измельчение соединения в порошок, размещение порошка в серебряной трубке с внутренним диаметром 6 мм, прокатку до внутреннего диаметра 1,5 мм и корректирующую термическую обработку при температуре более 800°C на воздухе. Температура перехода в сверхпроводящее состояние составила 85 K, а критическая плотность тока (J_c) 1200 A/cm² (4,2 K, 0T).

Проволока, получаемая вышеизложенными способами, имеет низкую плотность зерна 60-80% технологически сложна и плохо воспроизводима процедура формирования длинномерных токонесущих элементов. Сверхпроводящий керамический керн по длине образца имеет сильные колебания поперечного сечения, а сам метод ограниченно позволяет осуществлять контроль и управление процессами формирования структуры материала. Кроме того, данный метод, использующий процесс твердофазного синтеза сверхпроводящего соединения, не позволяет устранять слабые связи между отдельными кристаллитами в технологическом цикле, а процесс деформации вызывает размол зерен и значительное уменьшение их размеров, что также отрицательно влияет на критическую плотность тока. Таким образом, используемый метод порошок в трубе не позволяет решить кардинальную задачу повышения критической плотности тока ликвидацию слабых связей между кристаллитами и достичь высоких значений J_c в сильных магнитных полях.

Цель изобретения создание способа получения длинномерной композиционной проволоки из сверхпроводящей металлооксидной керамики, который обеспечил бы получение высоких плотностей критического тока в изделиях в сильных магнитных полях.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения композиционной

проволоки из сверхпроводящей металлооксидной керамики включающего приготовление шихты, предварительную термическую обработку, формирование полуфабрикатов, деформацию и корректирующую термическую обработку, шихту после предварительной термической обработки подвергают плавнению. Формирование полуфабрикатов осуществляют, направляя расплав в металлические оболочки, а после деформации проволоку подвергают фазообразующей термической обработке. Предварительную термическую обработку шихты осуществляют при температурах 700-780°C в течение 3-5 ч на воздухе или при температурах 810-830°C в течение 10-100 ч. В исходную шихту дополнительно вводят оксиды свинца, олова или сурьмы, а в качестве оболочки используют металлическую трубку на внутреннюю поверхность которой нанесено покрытие из серебра.

Деформацию полуфабрикатов осуществляют газовой экструзией при температуре 25-820°C с давлением газа в реакционной камере 50-600 МПа, скорость выхода проволоки или ленты составляет 0,5-150 мм/с или прокаткой в валках при температуре 400-800°C, скорость прокатки составила 5-15 см/с. Фазообразующая термическая обработка после деформации проводится с нагреванием проволоки со скоростью 20-100°C/мин до температуры 650-750°C. Выдержку осуществляют на воздухе в течение 5-100 ч.

Фазообразующая термическая обработка после деформации проводится в атмосфере с фиксированным содержанием кислорода при температуре появления жидкой фазы (810-900°C) в течение 5-15 мин, причем нагрев и охлаждение проводят со скоростью $\approx 10^\circ\text{C}/\text{мин}$, а после кристаллизации жидкой фазы осуществляют выдержку 10-20 ч. Фазообразующая термическая обработка после деформации проводится плавающей зоной с температурным градиентом 150-350°C/см при температуре 600-1200°C со скоростью перемещения зоны 10-100 мм/ч. Фазообразующая термическая обработка после деформации осуществляется сфокусированным световым или лазерным пучком до расплава зерна внутри металлической оболочки. Скорость перемещения зоны расплава составляет 0,5-30 мм/ч.

После фазообразующей термической обработки проволока подвергается корректирующей термической обработке при температурах 450-750°C в течение 1-15 ч в атмосфере с фиксированным содержанием кислорода. После фазообразующей термической обработки проволока подвергается дополнительной прокатке в ленту с повторной фазообразующей термической обработкой. Количество циклов деформация-термообработка составляет 2-5.

Сущность изобретения состоит в следующем. Формирование сверхпроводящих структур осуществляется из метастабильных (в частности аморфных) состояний в градиентных температурных полях и или в различных агрегатных состояниях системы

(твердом, жидком или частично расплавленном) в совокупности с механическим воздействием. Данный метод позволяет формировать чрезвычайно широкий спектр структурных состояний системы: от аморфного до кристаллического, с размером кристаллитов от долей микрон до нескольких миллиметров, от гомогенного до многофазного, с различной степенью выраженности текстуры и исключить слабые связи между кристаллитами.

Целенаправленное управление процессами кристаллизации и фазообразования способствует достижению требуемых сверхпроводящих параметров материала. Таким образом, используя в качестве исходного метастабильное состояние системы, можно рассчитывать на удовлетворение всех основных требований для обеспечения высоких значений критического тока:

- 1) устранение слабых связей между отдельными кристаллитами;
- 2) формирование сильно текстурированного материала с расположением плоскости (ab) параллельно направлению протекания тока;
- 3) введение в материал центров пиннинга, вариации их физической природы, количества, размеров и т.д.

Проведение предварительной термической обработки шихты при температуре 700-780°C в течение 3-5 ч создает условия для осуществления полной аморфизации объемных изделий, а термическая обработка при температуре 810-830°C в течение 10-100 ч позволяет провести синтез сверхпроводящей фазы. Плавление шихты в различных исходных состояниях и последующее формирование полуфабрикатов посредством вакуумной заправки расплава в металлические оболочки позволяет получать заготовки в метастабильных или аморфных состояниях.

Неполная аморфизация приводит к появлению в метастабильной системе центров кристаллизации (выделение фазы 2201 в аморфной матрице) и способствует управлению процессами направленной кристаллизации, например ориентированного роста кристаллитов, что в конечном счете приводит к ускоренному формированию сверхпроводящих изделий и росту величины критического тока.

Легирование системы BSCCO оксидами свинца, олова или сурьмы позволяет регулировать содержание кислорода в соединении 2212 и соответственно управлять температурой перехода в сверхпроводящее состояние. Наличие внутреннего слоя серебра на металлической оболочке, наиболее инертного из известных металлов к фазе 2212, позволяет повысить температуру термической обработки проволоки без снижения сверхпроводящих свойств и исключить взаимодействие фаза-оболочка.

Деформация полуфабрикатов позволяет получать проволоку или ленту необходимого размера, а также подготовить необходимую структуру материала для формирования в последующем сверхпроводящего соединения 2212 и его текстуру.

Проводя фазообразующие термические обработки для управления процессами фазообразования и ускорения роста

структуры 2212, можно получать высокие сверхпроводящие параметры материала. Однако из-за сильной анизотропии критического тока необходимо формировать острую текстуру. Для этой цели использовали термическую обработку осуществляемую световым или лазерным пучком до расплавления зерна или обработку плавающей зоной с градиентом температур 150-350°C/см при температуре обработки 600-1200°C со скоростью перемещения зоны 10-100 мм/ч. Циклическое сочетание термической обработки с деформацией позволяет значительно повысить степень текстуры зерна проволоки.

Проведение дополнительной обработки при температуре 450-750°C в течение 1-15 ч необходимо для управления содержанием кислорода в соединении, т.к. экспериментально установлено зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) от содержания кислорода.

Пример 1. Исходные компоненты Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 и CuO взятые в пропорции, обеспечивающие химический состав соединения $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ перемешивают до получения однородной шихты, проводят предварительную термическую обработку шихты при температуре 700°C в течение 5 ч на воздухе, плавят при температуре 1100-1200°C в течение 5-15 мин и посредством вакуумной откачки направляют расплав в серебряную оболочку. Полученный полуфабрикат подвергают обработке давлением газовой экструзией при температуре 25°C с давлением газа в реакционной камере 600 МПа, скорость выхода проволоки составляет 0,5 мм/с при степени деформации 5% за один цикл. Конечный диаметр проволоки составил 1,0 мм. Полученную проволоку загружают в муфельную печь и подвергают фазообразующей термической обработке, нагревая со скоростью 20 °C/мин до температуры 650°C и выдерживают 100 ч. Затем проволоку охлаждают и подвергают корректирующей термической обработке при температуре 450°C.

Величины, не указанные в примерах 2-12, аналогичны величинам в примере 1.

Пример 2. Приготавливают шихту, как в примере 1, проводят предварительную термическую обработку шихты при температуре 780°C в течение 3 ч. После плавления и формирования полуфабриката, подвергают его газовой экструзии при температуре 820°C, давлении газа в реакционной камере 50 МПа скорость выхода проволоки составляет 150 мм/с при степени деформации 98% за один цикл. Полученную проволоку загружают в муфельную печь и подвергают фазообразующей термической обработке, нагревая со скоростью 100°C/мин до температуры 750°C и выдерживая 5 ч. Затем проволоку охлаждают и подвергают корректирующей термической обработке при температуре 750°C.

Пример 3. Приготавливают шихту, как в примере 1, проводят предварительную термическую обработку при 810°C в течение 100 ч. После плавления и формирования полуфабриката подвергают его деформации

прокаткой в валках при температуре 400°C со степенью деформации 5%. Скорость перемещения проволоки составляет 15 см/с. Полученную проволоку подвергают фазообразующей термической обработке, нагревая в муфельной печи со скоростью 10 °C/мин до температуры 810°C, выдерживают в течение 15 мин и охлаждают до температуры конца кристаллизации жидкой фазы со скоростью 10°C/ч и выдерживают 10 ч. Затем проволоку охлаждают и подвергают корректирующей термической обработке при температуре 600 °C.

Пример 4. Приготавливают шихту, как в примере 1, проводят предварительную термическую обработку при 830°C в течение 10 ч. После плавления и формирования полуфабрикатов подвергают его прокатке в валках при температуре 800°C со степенью деформации 90% за один цикл. Скорость перемещения проволоки составляет 15 см/с. Полученную проволоку подвергают фазообразующей термической обработке нагревая в муфельной печи со скоростью 5 °C/мин до температуры 900°C, выдерживают в течение 5 мин и охлаждают со скоростью 5°C/ч до температуры конца кристаллизации жидкой фазы и выдерживают 20 ч. Затем проволоку охлаждают и подвергают корректирующей термической обработке при температуре 700°C.

Пример 5. Приготавливают шихту, проводят предварительную термическую обработку, плавят ее, формируют полуфабрикат и проводят деформацию (см. пример 1). Полученную проволоку подвергают фазообразующей термической обработке, обрабатывая ее плавающей зоной с температурным градиентом 150°C/см при температуре 600°C, скорость перемещения зоны составляет 10 мм/ч. Затем проволоку подвергают корректирующей термической обработке в муфельной печи при температуре 700°C.

Пример 6. Приготавливают шихту, проводят предварительную термическую обработку, плавят ее, формируют полуфабрикат и проводят деформацию (см. пример 1). Полученную проволоку подвергают фазообразующей термической обработке, обрабатывая ее плавающей зоной с температурным градиентом 350°C/см при температуре 1200°C, скорость перемещения зоны составляет 100 мм/ч. Затем проволоку подвергают корректирующей термической обработке в муфельной печи при температуре 700°C.

Пример 7. Приготавливают шихту, проводят предварительную термическую обработку, плавят ее, формируют полуфабрикат и проводят деформацию (см. пример 1). Полученную проволоку подвергают фазообразующей термической обработке, нагревая ее световым или лазерным лучом до расплава зерна и перемещая зону расплава со скоростью 0,5 мм/ч. Затем проволоку подвергают корректирующей термической обработке в муфельной печи при температуре 700°C.

Пример 8. Приготавливают шихту, проводят предварительную термическую обработку плавят ее, формируют

полуфабрикат и проводят деформацию (см. пример 1). Полученную проволоку подвергают фазообразующей термической обработке нагревая световым или лазерным лучом до расплава зерна, перемещая зону расплава со скоростью 30 мм/ч. Затем проволоку подвергают корректирующей термической обработке в муфельной печи при температуре 700°C.

Пример 9. Приготавливают шихту, проводят предварительную термическую обработку, плавят ее, формируют полуфабрикат и проводят деформацию (см. пример 1). Полученную проволоку подвергают фазообразующей термической обработке (согласно одному из примеров 1-8) и подвергают прокатке в ленту до толщины 0,05 мм. Затем проволоку подвергают корректирующей термической обработке при температуре 700°C.

Пример 10. Приготавливают шихту, проводят предварительную термическую обработку, плавят ее, формируют полуфабрикат и проводят его деформацию (см. пример 1). Полученную проволоку подвергают фазообразующей термической обработке (согласно одному из примеров 1-8) и прокатывают в ленту. Затем ленту вторично подвергают фазообразующей термической обработке (согласно одному из примеров 1-8) и осуществляют прокатку в ленту до толщины 0,1 м. Полученную ленту подвергают корректирующей термической обработке в муфельной печи при температуре 700°C.

Пример 11. Приготавливают шихту, проводят предварительную термическую обработку, плавят ее, формируют полуфабрикат и проводят его деформацию (см. пример 1). Полученную проволоку подвергают фазообразующей термической обработке (согласно одному из примеров 1-8) и прокатывают в ленту. Затем ленту подвергают термической обработке (согласно одному из примеров 2-8). Количество циклов деформация-фазообразующая термическая обработка составляет 5. Полученную ленту подвергают корректирующей термической обработке в муфельной печи при температуре 700°C.

Пример 12. Исходные компоненты Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , PbO (SnO_2 или Sb_2O_5), взятые в пропорции, обеспечивающие химический состав соединений $[\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}(\text{Sn}$ или $\text{Sb})_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}]$ перемешивают для получения однородной шихты и проводят предварительную термическую обработку шихты при температуре 750°C. Шихту плавят при температуре 1100-1200°C в течение 5-15 мин и формируют полуфабрикат посредством вакуумной откачки, направляя расплав в медную трубку, на внутреннюю поверхность которой нанесен слой серебра. Деформацию полуфабрикатов, фазообразующую и корректирующую термические обработки проволоки проводят согласно примеру 1.

Предлагаемый способ позволяет получать длинномерные изделия (проволоки, ленты) с высокими сверхпроводящими параметрами: повысить температуру перехода в сверхпроводящее состояние до 93-95K и получить высокие значения критической плотности тока $8 \cdot 10^4$ - $2 \cdot 10^5$ А/см² (4,2K, 0,5-5T).

Формула изобретения:

1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОЙ ПРОВОЛОКИ ИЗ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ МЕТАЛЛОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ BSCCO, включающий приготовление шихты, предварительную термическую обработку шихты, формирование полуфабрикатов, деформацию полуфабрикатов и проведение корректирующей термической обработки, отличающийся тем, что шихту после предварительной термической обработки подвергают плавлению, формирование полуфабрикатов осуществляют, направляя расплав в металлические оболочки, а после деформации проволоку подвергают фазообразующей термической обработке.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что предварительную термическую обработку шихты осуществляют при 700 780 °C в течение 3 5 ч на воздухе.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что предварительную термическую обработку шихты проводят при 810 830 °C в течение 10 100 ч на воздухе.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что деформацию полуфабрикатов осуществляют газовой экструзией при 25 820 °C с давлением газа в реакционной камере 50 600 МПа, скорость выхода проволоки или ленты составляет 0,5 150,0 мм/с.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что деформацию полуфабрикатов осуществляют прокаткой в валках при 400 800 °C, скорость прокатки составляет 5 15 см/с.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что фазообразующую термическую обработку после деформации проводят при 650 750 °C с выдержкой на воздухе в течение 5 100 ч, а скорость нагрева составляет 20 100 град./мин.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что фазообразующую термическую обработку

после деформации проводят в атмосфере с фиксированным содержанием кислорода при температуре появления жидкой фазы 810 900 °C в течение 5 15 мин, причем нагрев и охлаждение проводят со скоростью, равной или меньшей 10 град./мин, а после кристаллизации жидкой фазы осуществляют выдержку в течение 10 20 ч.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что фазообразующую термическую обработку после деформации проводят "плавающей" зоной с температурным градиентом 150 350 град./см при 600 1200 °C, скорость перемещения зоны составляет 10 100 мм/ч.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что фазообразующую термическую обработку после деформации осуществляют сфокусированным световым или лазерным пучком до расплавления зерна внутри металлической оболочки, перемещение зоны расплава осуществляют со скоростью 0,5 30 мм/ч.

10. Способ по пп.1, 6 9, отличающийся тем, что после фазообразующей термической обработки проволоку подвергают корректирующей термической обработке при 450 750 °C в течение 1 15 часов в атмосфере с фиксированным содержанием кислорода.

11. Способ по пп.1, 6 9, отличающийся тем, что после фазообразующей термической обработки проволоку подвергают дополнительной прокатке в ленту до толщины 0,05 0,1 мм с повторной фазообразующей термической обработкой, причем количество циклов деформация термообработка составляет 2 5.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что в исходную шихту дополнительно вводят оксиды свинца, олова или сурьмы, а в качестве оболочки используют металлическую трубку, на внутреннюю поверхность которой нанесено покрытие из серебра.

40

45

50

55

60